



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **92109006.4**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25C 3/12, C25C 3/16,
C25C 3/08**

㉔ Anmeldetag : **29.05.92**

③① Priorität : **04.06.91 DE 4118304**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
09.12.92 Patentblatt 92/50

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder : **VAW ALUMINIUM AG**
Georg-von-Boeselager-Strasse 25
W-5300 Bonn 1 (DE)

⑦② Erfinder : **Wilkening, Siegfried, Dr.**
Waldstr. 17
5305 Alfter Oedekoven (DE)

⑦④ Vertreter : **Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing.**
VAW aluminium AG
Georg-von-Boeselager-Strasse 25 Postfach
2468
W-5300 Bonn 1 (DE)

⑤④ **Elektrolysezelle zur Aluminiumgewinnung.**

⑤⑦ Vorgeschlagen wird eine verbesserte Elektrolysezelle zur schmelzflußelektrolytischen Gewinnung von Aluminium mit einem kontinuierlichen Anodensystem unter Einsatz von vorgebrannten Anodenblöcken. Die erfindungsgemäße Zelle beinhaltet einerseits ein neues Befestigungssystem für die Anodenblöcke. Dabei werden an den Längsseiten der Anodenblöcke Packungen eines zusammengepreßten Granulates aus kohlenstoffhaltigem Material angeordnet, die zur Befestigung und Stromzuführung dienen. Andererseits können die Kathodenblöcke der Zelle einzeln im Abstand voneinander und im Abstand von der Zustellung des Zellenbodens angeordnet werden, wobei unterhalb der Kathodenblöcke ein Sammelbecken für das abgeschiedene Aluminium gebildet wird. In diesem Falle können die Kathodenblöcke dach- oder halbtonnenförmig ausgestaltet sein, wobei die Unterseite der Anodenblöcke entsprechend der Form der gegenüberliegenden Kathodenblöcke ausgebildet ist.

Gegenstand der Erfindung ist eine Elektrolysezelle zur Gewinnung von Aluminium nach dem Hall-Héroult-Prinzip.

Da es hier zu viel Raum einnehmen würde, den gegenwärtigen Stand der schmelzflußelektrolytischen Aluminiumgewinnung, insbesondere die Konstruktion und den Betrieb der Elektrolysezellen in ihrer Vielfalt ausreichend genau zu beschreiben, sei auf die folgenden Publikationen verwiesen:

(1) Winnacker/Küchler; Chemische Technologie, Band 4, 4. Aufl., Carl Hanser Verlag München, 1986, Kapitel Aluminium, S. 252-282

(2) Grjotheim, K., Welch, B.J.: Aluminium Smelter Technology, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1980

(3) Light Metals 1986, Edited by R.E. Miller, Proceed. 115th AIME Annual Meeting, New Orleans, March 1986, S. 343-347, The Metall. Soc. Inc., Warrendale, PA, USA

(4) Hall-Héroult-Centennial, First Century of Aluminium Process Technology 1886 - 1986, edited by W.S. Peterson und R.E. Miller, presented at the 115th TMS Annual Meeting, New Orleans, March 1986, The Metall. Soc. Inc., Warrendale, PA, USA

(5) Wilkening, S.: Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse, Praxis der Naturwissenschaften, Chemie, 35. Jahrgang, Heft 3, 1986, S. 21-25

Mit der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle sollen im Vergleich zum gegenwärtigen technischen Stand vor allem nachstehende Verbesserungen erzielt werden, wobei eine Sachgliederung in die drei Folgenden Bereiche für zweckmäßig gehalten wird:

A Gesamtprozeß

1. Verminderung des spezifischen elektrischen Energieverbrauchs bis zu 20 %:

Die derzeit fortschrittlichsten, computergesteuerten Aluminium-Elektrolysezellen mit Stromstärken von ca. 150 bis 300 kA erreichen einen spezifischen elektrischen Energieverbrauch von rund 13 kWh/kg Aluminium. Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle erlaubt Energieverbräuche von 10 bis 11 kWh/kg Al.

2. Verminderung der Wärmeenergieerzeugung im Elektrolyten durch niedrigere Stromdichten:

Die heute bei Hochstromzellen (> 150 kA) üblichen anodischen Stromdichten liegen zwischen 0,65 und 0,85 A/cm². Bei den früheren kleineren Elektrolysezellen wurden auch anodische Stromdichten von über 0,85 A/cm² angewendet. Aus wirtschaftlichen Gründen und zur Aufrechterhaltung des erforderlichen Wärmehaushalts ist man nicht unter eine Stromdichte von 0,60 A/cm² gegangen.

Eine Zielsetzung der erfindungsgemäßen Überlegung ist es nun, die Stromdichte im Elektrolysebad herabzusetzen, ohne jedoch die der Stromstärke I proportionale Metallerzeugung der Elektrolysezelle einzuschränken. Erfindungsgemäß wird dieses dadurch erreicht, daß die sich gegenüberstehenden aktiven Anoden- und Kathodenflächen durch eine sinnvolle Formgebung vergrößert werden, d.h. die Raum-Zeit-Ausbeute soll nicht vermindert werden. In einer noch zu beschreibenden Ausführungsart der Elektrolysezelle werden bevorzugt Stromdichten von kleiner 0,6 A/cm² verwirklicht.

Um die hier erfindungsgemäß angestrebten Verfahrensbedingungen zu verdeutlichen, seien die folgenden theoretischen Zusammenhänge angeführt.

Der theoretische Energiebedarf für die elektrochemische Reduktion von Al₂O₃ unter Verwendung einer Kohlenstoffanode beträgt rd. 6,5 kWh/kg Al. Wenn die technisch fortschrittlichsten Elektrolyseanlagen den spezifischen Energieverbrauch auf rd. 13 kWh/kg Al abgesenkt haben, bedeutet das immer noch einen relativ niedrigen Wirkungsgrad von ca. 50 %. Zur Abscheidung von 1 kg Aluminium ist die theoretische Strommenge von 2,980 kAh/kg Al notwendig. Bei den unter günstigen Betriebsbedingungen erreichbaren Stromausbeuten von 93 bis 95 % werden durchschnittlich 3,17 kAh/kg Al benötigt. Der spezifische elektrische Energieverbrauch resultiert aus dem Produkt von Stromverbrauch und Zellenspannung:

$$E = \frac{C}{\eta} \cdot U_z \text{ kWh/kg Al}$$

$$C = 2,98 \text{ kAh/kg Al}$$

$$\eta = \text{Stromausbeute}$$

$$U_z = \text{Zellenspannung}$$

Die Zellenspannung U_z setzt sich aus dem Ohm'schen Spannungsabfall der Zelle $I R_z$ und der Polarisationsspannung U_p zusammen:

$$U_z = I \cdot R_z + U_p$$

$$I = \text{Elektrolysestrom}$$

Der Ohm'sche Widerstand der Elektrolysezelle R_z , der für die Wärmeenergieerzeugung verantwortlich ist, verteilt sich auf die drei wesentlichen Bereiche Anode (R_{An}), Elektrolyt oder Elektrolysebad (R_{Bad}) und Kathode (R_{Ka}). In ihnen werden also die Wärmemengen $E_{An} = I^2 \cdot R_{An}$, $E_{Bad} = I^2 \cdot R_{Bad}$ und $E_{Ka} = I^2 \cdot R_{Ka}$ erzeugt. Die Elektrolysezelle wird in einem thermischen Gleichgewicht betrieben, und es war immer schon das Bestreben der Fachleute, den Energieverbrauch und die Wärmeverluste aus Kostengründen zu minimieren.

Geht man davon aus, daß der spezifische Energieverbrauch bei einer Stromausbeute von 94 % (3,17 kAh/kg Al) 13 kWh/kg Al beträgt, so erhält man eine Zellenspannung U_z von 4,1 Volt, für die man folgende Aufteilung ansetzen kann:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{An}} &= 0,4 \text{ V} = I \cdot R_{\text{An}} \\
 U_{\text{Ka}} &= 0,4 \text{ V} = I \cdot R_{\text{Ka}} \\
 U_{\text{Bad}} &= \frac{3,3 \text{ V}}{4,1 \text{ V}} = I \cdot R_{\text{Bad}} + U_{\text{p}}
 \end{aligned}$$

Zieht man von $U_{\text{Bad}} = 3,3 \text{ V}$ eine Polarisationsspannung U_{p} von rd. $1,7 \text{ V}$ ab, verbleiben für den Ohm'schen Spannungsabfall $I \cdot R_{\text{Bad}} = U_{\Omega, \text{Bad}} = \text{rd. } 1,6 \text{ V}$. Bei gegebener Querschnittsfläche der Elektroden, d.h. Anode und Kathode, hängen die Spannungsabfälle selbstverständlich von der Stromstärke bzw. der Stromdichte ab.

Wenn es, wie es erfindungsgemäß vorgesehen ist, gelingt, bei unveränderter Stromstärke I die Anoden- und Kathodenfläche in einer Elektrolysezelle zu verdoppeln, würde der Ohm'sche Spannungsabfall im Elektrolyten auf die Hälfte absinken, d.h. von mindestens $1,6 \text{ V}$ auf $0,8 \text{ V}$. Damit würden $0,8 \text{ V} \times 3,17 \text{ kWh/kg Al} = 2,5 \text{ kWh/kg Al}$ Energie in Form Joule'scher Wärme weniger erzeugt werden, ohne den interpolaren bestand zwischen Anode und Kathode oder die Stromausbeute ungünstig zu beeinflussen. Die hier aufgezeigte Verminderung des Energieverbrauchs führt beispielsweise unter anderem zu dem oben erwähnten Gesamtverbrauch von 10 bis 11 kWh/Al.

3. Verminderung der Wärmeverluste über die Seitenränder der Elektrolysezelle

Elektrolysezellen älterer Bauarten wurden und werden größtenteils auch heute noch von den Längsseiten aus bedient, d.h. von dort aus erfolgt in mehrstündigen, periodischen Abständen die Zufuhr von Aluminiumoxid in das Elektrolysebad durch Einstoßen der Abdeckkruste mit dem darüberliegenden Aluminiumoxid. Bei den neuzeitlichen Elektrolysezellen mit hoher Stromstärke ($> 150 \text{ kA}$) oder modernisierten Elektrolysesystemen wurde die Oxiddosierung in die Zentralzone der Elektrolysezellen verlegt, z.B. in die gesamte Mittelgasse oder an günstige Punkte zwischen den beiden üblichen Anodenblockreihen. Für die Oxiddosierung werden computergesteuerte, automatisch betätigte Brech- und Chargiervorrichtungen verwendet, die nach vorgegebenem Programm eine relativ niedrige Oxidkonzentration von rd. 1 - 4 Gew-% im Elektrolyten aufrechterhalten.

Für das Seitenbord des Elektrolysebeckens gibt es bisher kein beständiges Auskleidungsmaterial. Aus diesem Grunde wird für die Seitenborde die Bildung einer Kruste aus erstarrter Elektrolytschmelze gefordert. Sie wird durch einen ausreichenden Wärmeentzug über die Seitenwandungen der Elektrolysewanne gewährleistet. Infolgedessen betragen bei den modernen, mittelbedienten Elektrolysezellen die Wärmeverluste über die Seitenwände bis zu 30 % der Gesamtwärmeverluste.

Um diesen hohen, seitlichen Wärmeabfluß deutlich einzuschränken, ist bei der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle die Fütterung von Aluminiumoxid entlang der Außenränder vorgesehen, und zwar entweder mit festinstallierten oder beweglich angeordneten Brechschwertern, mit denen in mehr oder weniger großen Abschnitten die seitlichen Deckkrusten gebrochen werden, oder auch punktuell mit Hilfe eines entlang der gesamten Seitenfront nach Programm verfahrbaren Punktdosierers. Die durch das flüssige Aluminium und die Elektrolytschmelze zum Rand geführten Wärmemengen werden dort zum Aufheizen und Lösen des eingestoßenen bzw. dosiert aufgegebenen Oxids benutzt.

Dadurch wird die wärmeisolierende Randkruste gezielt verstärkt und vor zu schneller Auflösung geschützt.

Darüber hinaus wird in einer besonderen Ausführungsvariante das hochwärmeleitende Aluminium durch einen resistenten Seitensockel, der in seiner Höhe der Aluminiumschicht auf dem Kathodenboden angepaßt ist, von der Seitenwand weiter entfernt gehalten.

4. Verminderung der Wärmeverluste über das Abgas um ca. 40 %:

Es ist beispielsweise üblich, aus einer modernen gekapselten 200 kA-Elektrolysezelle 5000 m^3 Abgas abzusaugen. Das entspricht einem spezifischen Abgasvolumen von $80 \text{ m}^3/\text{kg Al}$, wenn für die Zelle eine Stromausbeute von 93 % und damit eine stündliche Al-Erzeugung von $62,5 \text{ kg}$ zugrundegelegt wird. Das theoretisch erzeugte Anodengasvolumen ($\text{CO}_2 + \text{CO}$) ist davon nur ungefähr der hundertste Teil, nämlich rd. $0,8 \text{ m}^3/\text{kg Al}$.

Da die erfindungsgemäße Elektrolysezelle von der Konzeption her weniger Leckagen aufweist und das Gehäuse nur über eine relativ kleine Klappe einmal täglich für das Metallsaugen geöffnet werden muß, kann das Abgasvolumen ohne Gefahr für die Fluoremission auf mehr als die Hälfte verringert werden. Eine Kühlung der Elektrolysezelle durch das abgesaugte Gas wird nicht benötigt.

Mit der fahlschluffreien Abgasabsaugung werden erhebliche Wärmemengen aus dem Raum über dem Anodenschild abgeführt, wie folgende Überschlagsrechnung zeigt: Mit einem Wärmeinhalt des Abgases von $2,83 \times 10^{-4} \text{ kWh/kg K}$, einer Gasdichte von $0,83 \text{ kg/m}^3$, einer Temperaturdifferenz von 90 K zwischen 105°C (Austrittstemperatur am Ofen) und 15°C (mittlere Außentemperatur) und den vorgenannten $80 \text{ m}^3/\text{kg Al}$ ergeben sich rd. $2,5 \text{ kWh/kg Al}$. Bei der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle vermindert sich dieser Wert um rd. 1 kWh/kg Al . Das um 50 % reduzierte Abgasvolumen erlaubt, die Rohrleitungen, Reinigungsanlage und Exhaustoren für die Ofenabgase entsprechend kleiner auszulegen.

5. Verminderung des Blasenwiderstandes und des Anoden-Grenzpotentials:

Die Kohlenstoffanode wird durch den elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff zu einem Anodengas verbrannt, das neben CO überwiegend aus CO₂ besteht. Dieses Anodengas sammelt sich dicht unter den Anodenblöcken in Form vieler Bläschen und wandert in der Elektrolytschmelze zu den Blockrändern, wo es aufsteigt und entweicht. Die Gasblasen verursachen durch Verharren unter der rauen Anodengrenzfläche und Volumverdrängung des Elektrolyten den sogenannten Blasenwiderstand, der einen erhöhten Ohm'schen Widerstand für den Elektrolysestrom bedeutet. Erfindungsgemäß wird dieser Blasenwiderstand durch geneigte Anodenflächen, geringere anodische Stromdichten und eine Oxidkonzentration von ca. 4 Gew.-% um rd. 0,1 V (rd. 0,3 kWh/kg Al) bezogen auf die Spannungsbilanz der Elektrolysezelle reduziert. Es ist ferner experimentell erwiesen, daß der durch Al₂O₃-Verarmung der Kryolithschmelze auftretende Anodeneffekt sich an geneigten Anodenflächen bei kleineren Oxidkonzentrationen und mit niedrigerer Überspannung in der Ankündigungsphase einstellt als bei horizontalen Anodenflächen.

6. Verminderung des Anodenverbrauchs bis zu 8 % relativ:

In diesem Zusammenhang ist zunächst die Frage zu klären, auf welchen Ausgangswert man die Verminderung des spezifischen Anodenverbrauchs bezieht, da dieser von einer Reihe Faktoren abhängt. Ein spezifischer Anodenverbrauch von 0,43 kg C/kg Al wird als gut angesehen, Spitzenverbräuche von 0,41 kg C/kg Al werden unter günstigen Bedingungen erreicht. Durch die konstruktiv bedingte Verminderung der Luftoxidation der Anodenblöcke des erfindungsgemäßen Verfahrens werden für den spezifischen Anodenverbrauch Werte von 0,40 kg C/kg Al unterschritten.

7. Verminderung der Fluoremission:

Das aus den Elektrolysezellen abgesaugte staub- und fluorhaltige Gas wird heutzutage einer trockenen Abgasreinigung zugeführt, in der das gasförmige Fluor in Form von HF an Aluminiumoxid adsorbiert und die Fluor enthaltenden Staubpartikel in Filteranlagen ausgeschieden werden. Die Fluoremission hängt nun nicht allein von dem Wirkungsgrad der Abgasreinigungsanlage ab. Für diverse Bedienungsvorgänge müssen die Blechgehäuse, mit denen die Elektrolysezellen eingekapselt sind, teilweise geöffnet werden. Diese Öffnungszeiten lassen eine zusätzliche Fluoremission entstehen.

Bei den Elektrolysezellen mit vorgebrannten diskontinuierlichen Anodenblöcken ist es vor allem der

meist tägliche Wechsel eines Anodenblockes. Der herausgenommene Anodenblockerst raucht relativ stark bis zu einer Abkühlung unter Glühtemperatur und hinterläßt nach seiner Herausnahme kurzzeitig einen unbedeckten Fleck des Schmelzflußelektrolyten mit vermehrter Fluoridverdampfung.

Bei den bekannten Elektrolysezellen mit vorgebrannten kontinuierlichen Anodenblöcken müssen die längsseitigen Tore des Gehäuses für das Krustebrechen und Oxidchargieren aufgefahren werden. Außerdem müssen in einem verhältnismäßig langwierigen Arbeitsgang in gewissen Zeitabständen bei geöffneten Seitentoren die Anodenstangen aller Blöcke (vier Stangen pro Block) von der unteren Nippelreihe gelöst und an die darauffolgende obere Reihe angeschlagen werden. Die untere Reihe von Kontaktnippeln wird anschließend gezogen. Die Gasabsaugung ist auch dann nicht effektiv, wenn eine Lage neuer Anodenblöcke aufgelegt werden muß.

In Anbetracht der Notwendigkeit eines effizienten Umweltschutzes werden bei der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle die beschriebenen Öffnungszeiten des Elektrolyseofengehäuses vermieden.

Da die Kohlenstoffanoden aufgrund ihres Schwefelgehaltes Schwefeldioxid entwickeln, das bei hohen Schwefelgehalten der Anodenblöcke ebenfalls aus dem Abgas entfernt werden muß, ist für Entschwefelungsmaßnahmen ein geringes Abgasvolumen von großem Vorteil. Unter Punkt A 4 wurde das verminderte Abgasvolumen der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle bereits erörtert.

8. Verminderung der Verunreinigungen im Hüttenmetall:

Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle nutzt die Vorteile der vorgebrannten kontinuierlichen Anode, von der bekannt ist, daß mit ihr höhere Metallreinheiten erzielt werden können als mit der vorgebrannten diskontinuierlichen Anode.

Der höhere Verunreinigungsgrad beim letzteren Verfahren ist größtenteils darauf zurückzuführen, daß die Stahlnippel der Anodenblöcke in der Elektrolysezelle einer stärkeren Korrosion unterliegen und daß die Anodenreste mit der dicken Deckschicht aus Badmaterial und Oxid aufbereitet und recycelt werden müssen. Der Eisen- und Rostabrieb in den Brech-, Mahl-, Transport- und Siloausrüstungen der Aufbereitungs- und Rückföhranlagen verursacht beispielsweise einen deutlich erhöhten Eisengehalt des erzeugten Aluminiums.

In Bezug auf das bekannte Anodensystem mit vorgebrannten kontinuierlichen Anodenblöcken verzichtet das erfindungsgemäße Verfahren auf korrosionsgefährdete, in den Anodenblock eingelassene Stahlnippel und erlaubt zeitgemäße Zellenstromstärken von über 150 kA.

B Im Anodenbereich

1. Keine unterschiedlichen Spannungsabfälle und Stromstärken in den einzelnen Anodenblöcken:

Ein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle ist ein Anodensystem mit vorgebrannten kontinuierlichen Anodenblöcken, bevorzugt für Elektrolysezellen mit einer Gesamtstromstärke über 150 kA. Für die einzelnen Anodenblöcke dieses Systems sind einheitliche kurze Stromwege zwischen ihren Stromanschlüssen und dem Elektrolysebad vorgesehen. Daraus resultiert ein gleichhoher Spannungsabfall und eine gleichgroße Stromdichte für alle Anodenblöcke.

Die homogene Stromdichteverteilung des erfindungsgemäßen Anodensystems bedeutet gegenüber einem solchen mit vorgebrannten diskontinuierlichen Anodenblöcken einen enormen Vorteil im Hinblick auf einen ruhigen, stetigen Elektrolyseverlauf, eine hohe Stromausbeute und einen niedrigen spezifischen Energieverbrauch. In einer Elektrolysezelle mit diskontinuierlichem Anodensystem befinden sich alle Anodenblöcke in einem unterschiedlichen Verbrauchsstand, der zwangsläufig eine sehr große Ungleichmäßigkeit der einzelnen Spannungsabfälle und Stromstärken in den einzelnen Blöcken nach sich zieht. Folglich gibt es im diskontinuierlichen Anodensystem stets zwei Gruppen von Anodenblöcken, von denen die eine in ihrer Stromaufnahme bzw. Stromdichte unterhalb und die andere oberhalb der Nennstromstärke liegt. Während einer Anodenblockreise steigt die Stromstärke im Block von Null beim Einwechseln bis zu einem Höchstwert beim Herausnehmen des Restes an. Es kommt erschwerend hinzu, daß nach dem Einwechseln eines neuen Anodenblockes ein bis zwei Tage vergehen, bevor der Block die durchschnittliche Betriebstemperatur erreicht hat und voll am Elektrolysegeschehen teilnimmt. Mit dem Trend zu größeren Elektrolyse- und Anodenblockeinkheiten wachsen die soeben aufgezeigten Nachteile.

2. Kein laufender Anodenblockwechsel:

Es ist allgemein üblich, im Anodensystem mit vorgebrannten diskontinuierlichen Anodenblöcken täglich einen Anodenblock auszutauschen, d.h. den Rest eines Anodenblockes (ca. 20 - 30 % des Anfangsgewichtes) herauszunehmen und durch einen neuen zu ersetzen. Bei sehr großen Elektrolysezellen mit mehr als 200 kA Stromstärke können es sogar täglich zwei Anodenblöcke oder ein Anodenblockpaar sein. Dieser Anodenblockwechsel stört den Elektrolyseprozeß erheblich und führt zu der schon erwähnten Ungleichmäßigkeit in der anodischen Stromdichteverteilung. Die Ergänzung von Anodenblöcken nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beeinflusst den eigentlichen Elektrolyseprozeß überhaupt nicht; denn nur etwa

einmal monatlich ist es notwendig, eine neue Lage von Anodenblöcken auf die in der Elektrolysezelle befindlichen Anodenblockstapel aufzulegen.

3. Nur eine Anodenblockreihe je Elektrolysezelle:

In den modernen hochstromigen oder modernisierten Elektrolysezellen sind die Anodenblöcke ausnahmslos in zwei Längsreihen angeordnet. In der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle erstrecken sich die Anodenblöcke über die gesamte Breite der für die Anode eingeplanten Querschnittsfläche innerhalb der Elektrolysewanne. Damit entfallen bei den Anodenblöcken des erfindungsgemäßen Verfahrens zwei stirnseitige Blockflächen entlang der Mittelgasse, die erfahrungsgemäß einem voreilenden Luft- und CO₂-Abbrand und einer verstärkten Erosion ausgesetzt sind.

4. Kein Anfall von Restanoden:

Wie schon teilweise in den vorausgegangenen Punkten angeschnitten, werden mit dem Fortfall der Anodenblockreste bedeutende prozeßtechnische Vorteile und betriebliche Einsparungen erzielt. Zunächst wird das betragen der Deckschicht aus erstarrter Elektrolytschmelze und Aluminiumoxid von den Restanoden und deren anschließendes Putzen eingespart. Mengenmäßig macht das abzuräumen, zu zerkleinernde und in die Elektrolysezellen zu recycelnde Badmaterial ca. 20 % der Anodenblock-Einsatzgewichte aus. Ebenso beträgt das Restgewicht der die Elektrolysezelle verlassenen Anoden je nach Betriebsweise 20 - 30 % ihrer Ausgangsgewichte. Es ist leicht erkennbar, daß dieses innerbetriebliche Recycling der Anodenreste zu einer permanenten Mehrbelastung der Anodenfabrik in den drei Hauptverfahrensstufen Aufbereiten, Formen und Brennen von 20 - 30 % gegenüber einer Grundkapazität des erfindungsgemäßen Verfahrens führt. Als weiterer Nachteil kommt hinzu, daß die Anodenreste fluorhaltig sind, und deshalb muß, um die Emissionsauflagen zu erfüllen, dem Anodenblock-Ringbrennofen eine Abgasreinigung für die fluorbeladenen Brennofenabgase nachgeschaltet werden.

Zwischen Elektrolyse- und Anodenbetrieb einer Aluminiumhütte nimmt die sogenannte Anodenanschlägerei die Aufgabe wahr, einerseits die Restanoden aus der Elektrolyse zu übernehmen, in einer Lagerhalle abkühlen zu lassen, abzureinigen, die Anodenreste und Gußhülsen von den Anodenstangen zu trennen und für den Wiedereinsatz herzurichten. Andererseits werden in der Anodenanschlägerei die neuen Anodenblöcke über eingegossene oder eingestampfte Stahlnippel mit den Anodenstangen verbunden und so für den Elektrolysebetrieb einsatzfertig gemacht.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt diesen mit

zahlreichen Ausrüstungen und Arbeitsgängen bestückten Hüttenteil überflüssig werden.

5. Keine Anodenblockvorbereitung:

Im Vergleich zu dem bekannten Verfahren mit vorgebrannter kontinuierlicher Anode müssen in einer Vorbereitungsstation in die Anodenblöcke Nippellöcher gebohrt und dorthinein mit einer geeigneten Kohlenstoffmasse die Stromkontaktbolzen aus Stahl fest eingesetzt werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren werden diese Vorbereitungsarbeiten oder zweckähnliche Vorkehrungen nicht benötigt, weil die Stromzuführung durch eine nippellose, noch näher zu beschreibende Kontaktierungsart bewerkstelligt wird.

Des weiteren erhalten nach dem Stand der Technik die kontinuierlich verwendeten Anodenblöcke in der Vorbereitungsstation auf ihrer Unterseite eine Verbindungsschicht aus einer Kleb- oder Kittmasse, die normalerweise auf Basis von Petrolkoks und Elektrodenpech hergestellt wird. Die Kittmasse wird im heißen, fließfähigen Zustand auf die vorgeheizte Anodenblock-Verbindungsfläche, d.h. auf die nach oben gekehrte Anodenblock-Unterseite, ca. 2 cm dick aufgetragen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Station zum Aufbringen der Kittmasse vermieden. Damit entfallen Installationsraum und Heizenergie zum Vorwärmen der Anodenblöcke und Schmelzen der Kittmasse.

Die Konstruktion und Betriebsweise der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle gestatten es, die Kittmasse als Granulat auf die warmen Oberseiten der in der Elektrolysezelle befindlichen Anodenblöcke aufzutragen, um dann darauf sofort kalte, vorgewärmte oder gar am besten die vom Brennprozeß her noch warmen Anodenblöcke aufzulegen. Letztere müssen, wenn notwendig, nur vom Packmaterial des Brennofens befreit werden, bedürfen aber sonst keiner speziellen Vorbereitung. Es ist ersichtlich, daß an dieser Stelle des erfindungsgemäßen Verfahrensganges Wärmeenergie, Investitionskosten und Arbeitsaufwand gespart werden.

C Im Kathodenbereich

1. Keine Einflüsse des Magnetfeldes auf das Aluminiumbad:

Das erfindungsgemäße Anodensystem mit vorgebrannten kontinuierlichen Anodenblöcken ermöglicht es, daß die elektrolytisch aktiven, in die Elektrolytschmelze eintauchenden Unterseiten der Anodenblöcke nicht nur - wie allgemein üblich - in horizontaler Richtung eben sind, sondern auch keil- oder bogenförmig sein können. Wenn kein Aluminiumbad mit planer Oberfläche als wirksame Kathode vorhanden ist, paßt sich der Anodenblock im Schmelzflußelektroly-

ten in seiner Grenzflächenform der Gestalt der gegenüberstehenden Kathodenoberfläche an.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle ist der aus Kohlenstoff-Kathodenblöcken aufgebaute Boden der Elektrolysezelle entsprechend der Anzahl der Anodenblöcke dach- oder halbtonnenförmig ausgebildet. Im Querschnitt betrachtet, haben die Kathodenblöcke beispielsweise die Form eines Dreiecks, Halbkreises oder ähnlichen geometrischen Gebildes. Unterhalb der in der Elektrolysezelle querliegenden und parallel laufenden Kathodenblöcke wird ein flacher Hohl- oder Sammelraum für das flüssige Aluminium eingerichtet. Ferner ist zwischen den unteren Kanten der parallel angeordneten Kathodenblöcke eine Gasse als Verbindung zwischen dem flachen Bodenraum für das flüssige Aluminium und dem darüber befindlichen Raum für die Elektrolytschmelze vorgesehen. Das Aluminium wird durch den Elektrolysestrom auf den geneigten Flächen der Kathodenblöcke abgeschieden und fließt in den flachen Bodenraum unterhalb der Kathodenblöcke ab.

Das große Magnetfeldproblem konventioneller, hochstromiger Elektrolysezellen besteht darin, daß die stromdurchflossene Schicht aus flüssigem Aluminium auf dem kathodisch angeschlossenen Kohlenstoffboden mit den Magnetfeldern, von denen alle Stromleiter innerhalb und außerhalb der Elektrolysezelle umgeben sind, in Wechselwirkung tritt. Die auf die flüssige Aluminiumschicht ausgeübten magnetischen Feldkräfte verdrängen das Aluminium und bewirken eine Metallaufwölbung und -rotation. Für die Planung, Konstruktion und den Betrieb von Hochstromzellen, besonders über 100 kA Stromstärke, ist es deshalb unerlässlich, durch aufwendige Magnetfeldberechnungen und eine daraus resultierende Positionierung der Stromschienen sicherzustellen, daß die Metallaufwölbung und -bewegung gering bleiben und die wirtschaftliche Metallerzeugung in der Elektrolysezelle überhaupt möglich wird.

In der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle wird der Magnetfeldeffekt dadurch eliminiert, daß der in die Kathode eintretende Elektrolysestrom nicht ein Aluminiumbad durchqueren muß, weil sich das Sammelbecken für das flüssige Aluminium außerhalb der Strompassage, nämlich unterhalb der Kathodenblöcke befindet. Aus dieser Konzeption ergeben sich fundamentale Vorteile, die in den folgenden Punkten näher erläutert werden.

2. Freie Wahl der kostengünstigsten Stromschienenführung:

Für die Stromschienen im Außenbereich der Elektrolysezellen wird eine nennenswerte Menge Aluminiumleitmetall investiert, z.B. in der Größenordnung von 50 t pro 1000 t Jahreskapazität.

Wenn, wie es die Erfindung beabsichtigt, auf eine

Magnetfeldkompensation innerhalb der Elektrolysezelle gemäß Modellrechnung und Betriebserfahrung keine Rücksicht genommen werden muß, können für die Stromverbindungen zwischen den in Serie geschalteten Elektrolysezellen sowie für die auf Anoden- und Kathodenbalken geführten Stromverteilungen die kürzesten und rationellsten Wege gewählt werden. Die beispielsweise aus Gründen der Magnetfeldkompensation im Mittelfeld der Elektrolysezellen angeordneten Steigleitungen, die allgemein für die Bedienung der Elektrolysezellen hinderlich sind, können bei der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle ans Ende der Zelle verlegt werden, wo sie nicht stören. Die freie, magnetfeldunabhängige Wahl der Stromschienenanordnung erspart installiertes Leitaluminium bis zu ca. 20 %. Außerdem kann mit etwas niedrigerem Leistungsverlust in der Stromzuleitung gerechnet werden.

3. Keine Auflösungsgefahr der Kathodeneisen im Aluminium und längere Lebensdauer der Elektrolysezellen-Zustellung:

Konventionell sind die Stahlbarren für die Stromzuführung in den als Kathode dienenden Kohlenstoffboden an dessen Unterseite in Nuten der Kohlenstoff-Kathodenblöcke eingelassen. Es kommt nun häufig vor, daß der Kohlenstoffboden, insbesondere mit zunehmendem Zellenalter, Risse aufweist, durch die das darüberstehende dünnflüssige Aluminium bis zu den Kathodenbarren aus Stahl vordringt und diese durch Legierungsbildung an- oder auflöst. Eine der häufigsten Ursachen für das Abschalten und die Außerbetriebnahme der Elektrolysezellen ist daher das Inlösungsgehen von Eisen aus den Kathodenbarren in das Aluminiumbad.

Erfindungsgemäß wird diese Ausfallursache dadurch umgangen, daß sich einerseits das Aluminiumbad unterhalb der Kathodenblöcke befindet (siehe Punkt C 1) und andererseits die Stahlbarren in die Kathodenblöcke von oben her eingebettet werden.

Der die Aluminiumschicht tragende Boden der Elektrolysezelle wird erfindungsgemäß nicht mit Strom beaufschlagt. Er ist infolgedessen dem chemischen und mechanischen Verschleiß sowie der zerstörenden Natriuminfiltration, die erfahrungsgemäß von einer Volumenexpansion und von Umwandlungsvorgängen begleitet ist, weit weniger ausgesetzt als der eine Doppelfunktion ausübende bekannte Kathodenboden. Aus dem erfindungsgemäßen getrennten Aufbau von Kathode und Zellenboden ergibt sich ferner eine Verlängerung der Haltbarkeit bzw. der Lebensdauer der Elektrolysezellenauskleidung. Dieses bedeutet nicht nur eine Kostenminderung, sondern erleichtert auch das ernste Entsorgungsproblem der verbrauchten Zellenauskleidungsmaterialien.

Wenn in der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle natriumresistente Kathodenblöcke aus Graphit mit ho-

her Wärmeleitfähigkeit von 80 - 100 W/m.K verwendet werden, wird durch sie weniger Wärme in die Bodenisolierung abgeführt. Die Kathodenblöcke unterliegen einem geringeren Abrieb, weil auf ihnen die Metallströmung und eventuell die Schleifwirkung von Aluminiumoxidschlamm fehlen. Der Spannungsabfall in den Kathodenblöcken und ihren Zuleitungen fällt außerdem deutlich niedriger aus.

In den vorausgegangenen beschnitten A, B und C wurden die charakteristischen Vorteile der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle gegenüber bekannten Merkmalen verschiedener Elektrolysezellentypen mit vorgebrannten Anodenblöcken umrissen. Wie bereits punktuell erwähnt, wird zur prinzipiellen Lösung der Detailaufgaben im Rahmen der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle ein kontinuierlich betriebenes Anodensystem benötigt. Konzeptionell ist ein kontinuierliches Anodensystem mit vorgebrannten Kohlenstoffblöcken bekannt, dessen Funktionsweise und technischer Stand in folgenden Veröffentlichungen dargelegt wird:

(6) G. Lange und G. Wilde: Large Aluminum Cells with Continuous Prebaked Anodes, Extractive Metallurgy of Aluminum, Vol. 2, Edited by G. Gerrads, Interscience Publishers, New York, 1962, S. 197-209

(7) H. Ginsberg und S. Wilkening: Beitrag zur thermodynamischen und energetischen Betrachtung der Schmelzflußelektrolyse des Aluminiums, Teil II, Metall, 18 Jg (1964) H. 9, S. 908-918

(8) K. Winnacker/L. Küchler: Chemische Technologie, Band 6 Metallurgie, S. 194, Carl Hanser Verlag, München, 1973

Das in der vorstehend zitierten Literatur beschriebene Anodensystem ist für die erfindungsgemäß angestrebten Hauptziele eines extrem niedrigen Energieverbrauchs, einer äußerst geringen Umweltbelastung, eines hohen Automatisierungsgrades und einer Humanisierung bzw. Eliminierung körperlich und gesundheitlich belastender Arbeitsgänge nicht brauchbar. Die Gründe liegen in erster Linie darin, daß die vorgebrannten Anodenblöcke des bekannten kontinuierlichen Anodensystems seitlich eingesetzte Kontaktnippel mit lösbaren Anodenstangen aufweisen. Das Umhängen und Neuanschlagen der Anodenstangen sowie das Ziehen der Kontaktnippel erfolgt mit einem erheblichen manuellen Arbeitsaufwand. Der Seitenraum der Elektrolysezelle ist für diese Manipulationen belegt und kann nicht für andere Einrichtungen, z.B. automatische Oxidzuführungsvorrichtungen, genutzt werden. Die Seitentore der Elektrolysezelle müssen für die Bedienungsvorgänge geöffnet werden. Hinzu kommt, daß die Stromeinleitung in die Anodenblöcke über die stirnseitig und in relativ hohen Stufen angeordneten Kontaktnippel zu langen Stromwegen in den Anodenblöcken führt. Die langen Stromwege haben einen erhöhten Spannungsabfall in der Anode zur Folge, der im Durchschnitt um fast 0,5 V höher liegt als in diskontinuierlichen Anodenblöcken.

tinuierlich verwendeten Anodenblöcken. Für Elektrolysezellen mit Stromstärken von 180 kA und darüber müßten die Anodenblöcke sogar noch um etwa ein Drittel länger sein als bisher gebräuchlich, so daß sich dadurch die Spannungsdifferenz in den Anodenblöcken zwischen Stromeintritt und -austritt noch wesentlich verschlechtern würde.

In der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle werden zwar ebenfalls großformatige Kohlenstoffblöcke verwendet; jedoch geht deren Länge über das bisher bekannte Maß wesentlich hinaus und ihre Fabrikation ist besonders rationell und zukunftsorientiert. Ihnen wird der Elektrolysestrom nicht wie bekannt über in Löcher eingesetzte Stahl-Kontaktbolzen zugeführt, sondern praktisch stufenlos versetzbar über eine Packung zusammengepreßter Grafitkörnung entlang beider Längsseiten der einzelnen Anodenblöcke. Nach bekannter Verfahrensweise werden die periodisch aufeinandergestellten Anodenblöcke miteinander durch eine vorher auf die Unterseite des Oberblockes aufgetragene, verkockbare Kleb- oder Kittmasse verbunden. Erfindungsgemäß wird die erforderliche Menge Kittmasse und somit die Dicke der Klebschicht von etwa 1-2 cm auf die Hälfte reduziert. Außerdem wird, wie schon dargelegt, die Kittmasse in Form eines Granulats vor Ort in der Elektrolysezelle aufgebracht, um ca. 200-250°C warme Anodenblöcke auflegen zu können. Wie aus der noch folgenden Beschreibung erkennbar wird, werden auch die Verkockungsbedingungen der Kittschicht zur Erreichung einer höheren Dichte und Festigkeit signifikant verbessert.

In der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 380 300 wurde eine Elektrolysezelle mit kontinuierlicher Anode vorgeschlagen. Dieser Vorschlag unterscheidet sich von der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle grundlegend dadurch, daß die Stromzuführung zu den Anodenblöcken unmittelbar über ebenflächige, steife Klemmvorrichtungen mit horizontaler Anpressung und nicht über zusammengepreßte, bindemittelfreie Grafit- oder Kokskornpackungen erfolgt. Außerdem weist der Vorschlag nach EP-A 0 380 300 wesentlich andere Merkmale bezüglich Anordnung, Halterung und Nachsetzen der Anodenblockstapel auf.

Die wesentlichen Merkmale der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle sind in den Figuren 1-8 schematisch dargestellt. Die vereinfachten Darstellungen sind als Ausführungsbeispiele aufzufassen.

Fig. 1 zeigt aus der im Längsschnitt dargestellten Elektrolysezelle einen Ausschnitt aus dem Mittelteil, und zwar mit der noch konventionellen ebenen Kathode und Anode.

Fig. 2 stellt einen ähnlichen Teilbereich wie in Fig. 1 dar, jedoch mit neuartiger oberflächenvergrößernder Gestaltung der Kathode.

Fig. 3 gleicht im Zeichnungsschnitt den Fig. 1 und 2, jedoch mit Winkelverhältnissen von 60° in der Ge-

genüberstellung von Anode und Kathode.

Fig. 4 bezieht sich auf den anodischen Teil der Elektrolysezelle und ist ein Schnitt längs der Linie AB in Fig. 3.

Fig. 5 ist ein Schnitt längs der Linie CD in Fig. 3, und zwar nur bis zur Symmetrieachse der Zelle. Aus Fig. 5 ist insbesondere die Seitenpartie der Elektrolysezelle zu erkennen.

Fig. 6 ist eine Draufsicht auf die Elektrolysezelle, jedoch ohne die stirnseitigen Ofenköpfe mit den Tragkonstruktionen und Hubvorrichtungen.

Fig. 7 ist ein vergrößert herausgezeichneter Teilbereich aus der Draufsicht in Fig. 7.

In Fig. 8 ist die Elektrolysezelle gemäß Fig. 3 und Schnitt EF unter Fortlassung verschiedener Einzelheiten im Gesamtquerschnitt skizziert.

Die wichtigsten Maßnahmen, die zur Realisierung der erfindungsgemäßen Ziele getroffen wurden, lassen sich mit größtem Erfassungsgrad an Hand des Schnittbildes in Fig. 3 beschreiben.

Die Anodenblöcke 1 und 2 erstrecken sich in durchgehender Länge quer zur Elektrolysezellenachse und sind durch die Kittschicht 3 miteinander verbunden. In der Gasse 4 zwischen zwei benachbarten Anodenblockpaketen ist ein Querverbinder 10 aus Flachstahl mit Fußsteg 11 angeordnet. Der Spalt zwischen dem Querverbinder 10 und der Anodenblocklängsseite ist mit einer groben Grafitkörnung 13 ausgefüllt, die durch den Preßriegel 12 aus Stahl zusammengedrückt wird.

Die Stromzuführungsvorrichtung besteht somit aus den Konstruktionselementen 10, 11 und 12 sowie der zusammengepreßten Grafitkörnung 13. Anstelle der Elektrografitkörner können auch Kornfraktionen aus Petrolkoks, Pechkoks oder gebrochenen Anodenblockresten verwendet werden; doch diese Kohlenstoffmaterialien ergeben einen 3- bis 6-fach höheren spezifischen elektrischen Widerstand. Verwendbar ist ferner ein granulares Mischgut aus Elektrografit und Koks. Die härteren Kokskörner erhöhen die Reibung zwischen Kornpackung und Anodenblock und können aus diesem Grunde u.U. notwendig sein, um ein Durchrutschen der Anodenblockpakete zu verhindern. Mit der beschriebenen Kontaktvorrichtung wird dem Anodenblock 1 bzw. 2 beidseitig über seine gesamte Länge der Elektrolysestrom mit niedrigem Spannungsgefälle zugeführt. Ferner verschließt sie die Gasse 4 über ihre gesamte Länge, so daß durch die Gasse 4 von unten nach oben keine Elektrolytdämpfe und Anodengase austreten können. Andererseits werden die unteren heißeren Seitenflächen der Anodenblöcke gegen einen Luftzutritt und -abbrand von oben her geschützt. Der spezifische Preßdruck auf die Grafitkörnung liegt in der Größenordnung von 150 - 300 N/cm². Für den Fußsteg 11, der unterseitig erhöhten Temperaturen und verstärkter Korrosion ausgesetzt ist, wird eine möglichst hitze- und korrosionsbeständige Stahl- oder andere

Metall-Legierung verwendet; zumal aus Gründen kurzer Stromwege und niedriger Spannungsabfälle bzw. niedriger Leistungsverluste angestrebt wird, die Position der Stromzuführungsvorrichtung möglichst nahe an die Badkruste 6 heranzubringen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle weist der Querverbinder 10 zum Fußsteg 11 hin eine geringfügige, trapezförmige Erweiterung auf. Auf diese Weise wird die seitliche Anpressung der Granulatpackung 13 an den Anodenblock, bei gleichbleibender senkrechter Preßkraft auf das Granulat, verstärkt.

Das mit den Kennziffern 1 und 2 bezeichnete Anodenblockpaket taucht in das Elektrolysebad bzw. in die Elektrolytschmelze 5 ein, wobei der eintauchende, elektrolytisch aktive Teil des Anodenpakets eine ähnliche Oberflächenform annimmt wie die gegenüberstehende Kathode. In Fig. 1 bildet das Aluminiumbad eine horizontale, ebene Kathodenfläche. Die Figuren 2 und 3 zeigen Ausführungsbeispiele mit vergrößerter Aktivfläche der Anodenblöcke und niedrigerer Stromdichte im Schmelzflußelektrolyten 5. In Fig. 2 sind innerhalb des Elektrolysebades Anodenquerschnittsprofile mit einer Spitze von 90° und einem entsprechenden Böschungswinkel von 45° vorgesehen. In Fig. 3 betragen diese Winkel 60°. Daraus ergibt sich für das Ausführungsbeispiel in Fig. 2 im Vergleich zu Fig. 1. eine Stromdichteverminderung im Elektrolyten um den Faktor $\sqrt{2} = 1,4$ und für das Ausführungsbeispiel in Fig. 3 um den Faktor 2. Das Bad des Schmelzflußelektrolyten ist im Beispiel nach Fig. 2 um 20 - 25 cm, im Beispiel nach Fig. 3 um 40 - 45 cm tiefer als im Falle einer ebenen, bekannten Kathode nach Fig. 1. Während nach Fig. 1 die Schicht 7 aus flüssigem Aluminium auf den Kathodenblöcken 20 steht, befindet sie sich nach Fig. 2 und 3 unterhalb der Kathodenblöcke 14 bzw. 18 auf dem carbokeramischen Boden 8. Unterhalb der Kathodenblöcke 20 in Fig. 1 bzw. unterhalb des Bodens 8 in Fig. 2 und 3 schließt sich Wärmeisolierung 9 an.

Die Kathodenblöcke 14 und 18 in den Figuren 3 bzw. 2 haben dreieckige Querschnitte mit den in den Zeichnungen angegebenen Winkeln. In Bezug auf Fig. 3 ist in den Kathodenblock 14 mit dem Profilquerschnitt eines gleichseitigen Dreiecks von oben hinein eine rechteckige Längsnut 16 eingeformt oder eingearbeitet, in die ein Stahlbarren 15, in Fachkreisen auch Kathodeneisen genannt, für die Stromableitung eingebettet ist. Das Einbetten des Kathodeneisens 15 in die Nut erfolgt entweder durch Eingießen von Gußeisen oder auch durch Einstampfen einer elektrisch gut leitenden Kohlenstoffmasse. Der Nutraum oberhalb des Kathodeneisens 15 ist mit einer sich durch Verkokung des Bindemittels verfestigenden Stampfmasse auf Kohlenstoff- bzw. Graphitbasis ausgefüllt. Die Kathodenblöcke 14, 18 bzw. 20 bestehen an sich aus den marktüblichen Elektrodenrohstoffen für dieses Produkt, doch es wird ein Zusatz von refraktären

Carbiden, Nitriden oder Boriden zu den Kohlenstoffmaterialien bevorzugt. Aus Fig. 3 und 2 ist ersichtlich, daß die Kathodenblöcke 14 bzw. 18 ringsum mit Elektrolytschmelze umgeben sind. Die im Kathodenblock 14, im Kathodeneisen 15 und in den Übergängen erzeugte Widerstandswärme verbleibt ausschließlich im Elektrolyseraum. Hinzu kommt, daß die Spannungsabfälle zwischen den aktiven geneigten Kathodenflächen und dem stromableitenden Kathodeneisen wegen günstiger Stromverteilung und kurzer Stromwege niedriger sind als in konventionellen Kathodenkonstruktionen, wie beispielsweise nach Ausführungsart in Fig. 1, so daß für den Elektrolyseprozeß in der Summe rd. 0,5 kWh/kg Al eingespart werden.

Das auf den geneigten Kathodenflächen abgeschiedene Aluminium fließt in das unterhalb der Kathodenblöcke befindliche Aluminiumbad 7 ab. Letzteres ist vom Stromdurchfluß nicht betroffen, so daß in diesem auch keine elektrodynamischen Kräfte durch Wechselwirkung mit den starken Magnetfeldern hervorgerufen werden können. Außerdem kann das Aluminium im Sammelbecken unter den Kathoden nicht mit seiner auflösenden Wirkung an die Kathodeneisen 15 bzw. 19 gelangen.

Die in Fig. 2 und 3 mit 8 bezeichnete kohlenstoffhaltige Auskleidung hat die Aufgabe, die Wärmeisolierung 9 vor dem Eindringen von Aluminium und Bestandteilen der Elektrolytschmelze 5 zu schützen. Da von der Auskleidungsschicht 8 keine elektrische Leitfähigkeit verlangt wird, können für sie vorteilhaft dichte Composites aus Kohlenstoff, Oxiden und Carbiden eingesetzt werden, die eine größere Dichtheit und Wärmedämmung gewährleisten. Die feuerfeste Zustellung mit den Schichten 8 und 9 bietet einen besseren, konstanteren Wärmeschutz und eine höhere Lebensdauer als die nach der bekannten Kombination aus stromdurchflossenem Kohlenstoffboden und darunter eingebauter Wärmeisolierung.

Fig. 4 zeigt einen Schnitt (siehe Schnittlinie AB in Fig. 3) durch den Preßriegel 12 und die Graphitkornpackung 13. Der Preßriegel 12 besitzt beidseitig die Vertikalstreben 22, an deren oberen Enden Laschen 23 mit Loch, die über die Anodenbalken 33 hinausragen, angebracht sind. Das Konstruktionsteil aus Preßriegel 12, Vertikalstrebe 22 und Lasche 23 wird in der weiteren Beschreibung als Spannbügel 24 bezeichnet. Die Druck- und Zugbeaufschlagung des Spannbügels 24 wird von einem Spindelbock 25 ausgeübt, der auf dem Anodenbalken 33 montiert ist. Der Spindelbock 25 enthält die Spindel 26, die durch den Aufsteckvierkant 27 betätigt bzw. gedreht werden kann. Auf der Spindel 26 sitzt die zylindrische Mutter 29 mit Lochlasche 30. Die Gleitbuchse 28 dient zur präzisen Führung der Zylindermutter 29 und weist einen Längsschlitz auf, in dem sich die Lochlasche 30 beim Drehen der Spindel 26 auf- bzw. abbewegt. Die Lasche 23 des Spannbügels 24 und die Lasche 30

der Zylindermutter 29 sind durch den Bolzen 31 miteinander verbunden (siehe hierzu auch Fig. 7). Durch gleichzeitiges Betätigen der linken und rechten Spindel 26, z.B. mittels eines Schlagschraubers, wird der Spannbügel 24 bzw. die Grafitkornpackung 13 unter Druck gesetzt. Nach Druckentlastung und Ziehen der Verbindungsbolzen 31 kann jeder Spannbügel 24 einzeln entfernt werden. Auch jedes Anodenblockpaket kann während des Zellenbetriebes zu jedem beliebigen Zeitpunkt, z.B. bei Störungen, nach Entlastung der Spannbügel 24 herausgehoben werden.

Soll Grafitkörnung 13 in den schmalen Raum zwischen Querverbinder 10 und Anodenblock 1 bzw. 2 nachgefüllt werden, wird der Preßriegel 12 bis über die Oberkante des Querverbinders 10 hochgefahren.

Es besteht dann die Möglichkeit, von oben her in die Gasse 4 über eine Rohrlanze Grafitkörnung in das Kontaktband nachzuspeisen. Das Nachfüllen von Grafitkörnung 13 geschieht nach Bedarf und wird mit dem Versetzen der Anodenpakete zu einem Arbeitsgang verbunden.

Aus Fig. 4 geht des weiteren die Seiteneinfassung der Anodenblöcke hervor. Im oberen Bereich besteht die Seitenbegrenzung aus dem Anodenbalken 33, im unteren Bereich aus der Anodenzarge 34, die sich zusammensetzt aus der Rahmenwand 35 und der Konsole 36. Anodenbalken 33 und Konsole 36 sind miteinander elektrisch gut leitend verschraubt. Zur Versteifung der Anodenzarge 34 sind darin in Abständen die Knotenbleche 37 eingeschweißt. An der Innenseite der Rahmenwand 35 sind die Querverbinder 10 befestigt. Hierfür wird ebenfalls eine lösbare Verbindung mittels Steckschrauben bevorzugt.

Der Elektrolysestrom nimmt seinen Weg von dem Anodenbalken 33 aus Aluminium über die dickwandige Anodenzarge 34 aus Stahl zu den Querverbindern 10, und von dort über die Grafitkornpackungen 13 in die Anodenblockpakete. Ein kleinerer Teilstrom kann unmittelbar vom Anodenbalken 33 zum Querverbinder 10 über die Führungsleiste 32 fließen, die am unteren Ende am Querverbinder 10 angeschweißt und im oberen Teil am Anodenbalken angeschraubt ist (s. hierzu Fig. 7 und 8). Auch der Spannbügel 24 kann Strom vom Anodenbalken 33 auf die Grafitkornpackung 13 übertragen.

Die als Schnittbild in Fig. 5 dargestellte Seitenpartie der Elektrolysezelle zeigt in skizzenhafter Vereinfachung die Chargiervorrichtung für Aluminiumoxid. Die in Fig. 5 skizzierte Brech- und Dosiervorrichtung soll in erster Linie das erfindungsgemäße Prinzip verdeutlichen. Der Brechstößel 43, der die Deckkruste 6 durchbricht und ein Loch für die Aluminiumoxidzufuhr schlägt, erhält seinen Stoßschub von einem pneumatischen Zylinder 44, der an dem ortsfesten Stahlkasten 38 angebracht ist. Der Stahlkasten 38 überspannt die gesamte Länge der Elektrolysezelle, ruht an den Enden auf zwei Stützkonstruktionen und

dient als Vorrats- und Beschickungsbehälter für das Aluminiumoxid 40. In abgeteilten Kammern (nicht dargestellt) kann der Stahlkasten 38 auch Schmelzmittel, wie z.B. Aluminiumfluorid, aufnehmen. Am unteren Ende des Stahlkastens 38 ist die Austragsklappe 41 für das Aluminiumoxid installiert. Beim Betätigen der Kippwelle 42 läuft das Aluminiumoxid aus der Austragsklappe 41 aus, wobei gleichzeitig der Zulauf von Aluminiumoxid aus dem Stahlkasten 38 unterbunden wird. Häufigkeit und Menge der Oxiddosierung erfolgt in fernbedienter, automatischer Weise.

Es sei angemerkt, daß anstelle eines stationären Brechwerkzeuges auch mobile Brechzylinder mit Brechmeißel vorgesehen werden können, die entlang der gesamten Seitenfront verfahrbar sind und in beliebiger, computergesteuerter Position den Brechvorgang ausüben können. Eine andere Variante, die gesamte Seitenfront zu bedienen und mit Aluminiumoxid zu speisen, besteht in einem durchgehenden Brechschwert mit Brechdornen.

Der Stahlkasten 38 wird über den Rohrstutzen 39, der auch Bestandteil eines Oxidverteilungssystems sein kann, mit Aluminiumoxid 40 gefüllt. Der Seitenraum der Elektrolysezelle ist nach außen durch die einhängbaren Blechtore 45 aus Aluminium verkleidet. An der Stirnseite ist die Elektrolysezelle durch ähnliche Aluminiumblechtafeln 47 (siehe Fig. 6) zum Außenraum hin abgeschirmt. Oben ist der gesamte Anodenraum durch die Horizontaltore 46 abgedeckt.

Das untere rechte Feld der Fig. 5 veranschaulicht einen Ausschnitt der Wannenzustellung der Elektrolysezelle. Die Stahlwand 50 der Elektrolysewanne wird durch eine kryolith- und aluminiumresistente Randplatte 51 geschützt. Vor der Randplatte 51 hat sich eine dicke Kruste 52 aus aluminiumoxidreicher erstarrter Elektrolytschmelze als wirksamer Frontschutz gegen das Elektrolysebad 5 gebildet.

Anhand der Draufsicht auf die Elektrolysezelle in Fig. 6 läßt sich erklären, wie das Anodenabgas aus der Elektrolysezelle abgesaugt wird. An den Stirnenden der Elektrolysezelle befinden sich im dichten Anschluß an die Anodenblöcke 1 zwei nach unten U-förmig offene und nach oben durch das Abdeckblech 28 verschlossene Hohlkästen. Aus dem Abdeckblech 48 führt ein Kanalanschluß 49 zur Abgasleitung. Am Hohlkasten unterhalb des Abdeckbleches 48 hängen die als Tore abnehmbaren Blechtafeln 47. Aus den Fig. 5 und 6 ist zu ersehen, daß der Oberbau der Elektrolysezelle als dicht gekapselt gelten und unter normalen Betriebsbedingungen kein Staub und Abgas in die Umgebung entweichen kann. Fig. 7 verdeutlicht noch einmal, wie die Oberkonstruktion der Elektrolysezelle, d.h. die Anordnung und Stromzuführung der Anoden dazu eingesetzt wird, die anodenbelegte Oberfläche des Elektrolysebades nach oben abzudichten. Darüber hinaus können zur weiteren Sicherheit der Abgas Erfassung oberhalb des Anodenfeldes die horizontal verfahrbaren Blechtore 46 vorgesehen

werden. Die den Anodenoberbau tragende Stützkonstruktion an den Enden der Elektrolysezelle ist nicht eingezeichnet.

Einige noch verbleibende Details aus dem Kathodenbereich seien am Gesamtquerschnittsbild in Fig. 8 erläutert (Schnitt EF in Fig. 3). Der Kathodenblock 14 mit dem darin eingebetteten Stahlbarren 15 ruht auf den mittig und seitlich angeordneten Sockeln 53 bzw. 54 aus Kohlenstoff oder Grafit. Vor den Seitensockeln 54 bildet sich die Bodeneckkruste 55 aus. Die Randfuge zwischen Kathodenblock 14 und Randplatte 51 ist mit einer kohlenstoffhaltigen Masse 56 ausgestampft.

Der interpolare Abstand zwischen Anode und Kathode wird in an sich bekannter Weise nach Vorgabe der Zellenspannung durch Betätigen der Hubspindeln eingestellt bzw. geregelt, an denen die kastenförmige Einheit aus Anodenbalken 33 und Anodenzarge 34 aufgehängt ist. Entsprechend der Verbrauch der Kohlenstoffanode muß in bestimmten Perioden die Einheit aus Anodenbalken und Anodenzarge gegenüber den Anodenblockpaketen gehoben werden. Das Niederfahren und Wiederhochsetzen der Anodenzarge spielt sich in Grenzen von 10 - 20 cm ab. Um diese vertikale Relativverschiebung zwischen den Anodenblöcken und der sie tragenden Anodenzarge zu bewerkstelligen, wird eine Hilfsbrücke verwendet, an der die Anodenblockpakete vorübergehend aufgehängt werden. Die Hilfsbrücke verfügt über senkrecht angeordnete Haltearme, die beim oder nach dem Aufsetzen der Hilfsbrücke in die rechteckigen Vertikalnuten 60 (siehe Fig. 6 und 7) der Anodenblöcke 1 bis ca. 20 cm oberhalb des Elektrolysebad abgesenkt werden. Der Haltearm setzt sich zusammen aus einem feststehenden U-Profil, dessen unteres Ende keilförmig angeschrägt ist, und einer darin verschiebbaren, rechteckigen Stange, die an ihrem unteren Ende einen Keilschuh besitzt, der sich an die angeschrägten Schenkel des U-Profiles anschmiegt. Durch hydraulisch bewirktes Hochziehen der Rechteckstange wird der Haltearm am unteren Ende in der Anodennut 60 verspannt. Eine Rückenzahnung sowohl auf dem Keilschuh an der Rechteckstange als auch auf dem unteren Ende des U-Profiles sorgt für einen rutschfesten Sitz des Haltearms in der Anodennut 60. Sodann werden alle Spannbügel 24, von denen die Grafitkörnung angepreßt wird, mittels der Spindelböcke 25 gelöst, und unter schleifendem Stromkontakt wird der Verbund aus Anodenbalken und Anodenzarge ein Stück angehoben. Anschließend werden wieder die Spannbügel 24 angezogen, die Haltelangen der Hilfsbrücke gelöst und die Hilfsbrücke von einem Laufkran abgenommen und entfernt. Um das Versetzen der Anodenzarge aus Gründen kurzer Stromwege und Energieersparnis in möglichst kleinen Schritten, d.h. recht häufig, zu vollziehen, kann es sich empfehlen, das Lösen und Anziehen der Spannbügel 24 zu automatisieren. Das kann beispielsweise dadurch

geschehen, daß alle Spindeln 26 über geeignete Antriebsräder und Kupplungen an eine gemeinsame motorangetriebene Welle mit Linksund Rechtslauf angeschlossen werden. Ein Schwengel mit ähnlichen Haltearmen wie oben beschrieben wird verwendet, um bei Störfällen gegebenenfalls einzelne Anodenblockpakete herausheben zu können.

Eine weitere Möglichkeit, die Kontaktvorrichtungen und den Gesamtrahmen gegenüber den Anodenpaketen nach oben zu versetzen, besteht darin, mit Hilfe hydraulischer Zylinder die Anodenpakete nach unten durchzuschieben und gleichzeitig die Anodenbalken mit Rahmen um die gleiche Wegstrecke nach oben zu fahren.

Wie dargelegt, enthält die erfindungsgemäße Elektrolysezelle verschiedene Einzelneuerungen, die in ihrer sinnvollen Integration einen maximalen Fortschritt zeitigen sollen. Das soll nicht ausschließen, partikuläre Neuerungen für sich allein vorteilhaft zu nutzen.

Liste der Bezeichnungen

	1	= Oberer Anodenblock
	2	= Unterer Anodenblock
	3	= Kittschicht
	4	= Gasse zwischen den Anodenblöcken
	5	= Elektrolytschmelze
	6	= Badkruste
	7	= Aluminiumbad, Al-Schicht
	8	= Carbokeramischer Boden unter Al-Bad
	9	= Boden-Wärmeisolierung
	10	= Querverbinder zwischen Anodenblöcken in der Gasse 4
	11	= Fußsteg des Querverbinders
	12	= Preßriegel auf der Grafitkörnung
	13	= Grafitkornpackung
	14	= Kathodenblock, gleichs. Dreiecksprofil, 60°
	15	= Kathodeneisen in 60°-Kathodenblock
	16	= Nut im Kathodenblock für Kathodeneisen
	17	= Kohlenstoff-Stampfmasse über Kathodeneisen
	18	= Kathodenblock, Winkel 90° und 45° (Fig. 2)
	19	= Kathodeneisen in Kathodenblock 90/45° (Fig. 2)
	20	= Kathodenboden (in Fig. 1)
	21	= Kathodeneisen
	22	= Vertikalstrebe des Spannbügels
	23	= Lasche mit Loch am Spannbügel bzw. an der Vertikalstrebe 22
	24	= Spannbügel für Grafitkornpackung
	25	= Spindelbock
	26	= Spindel im Spindelbock 25
	27	= Aufsteckvierkant an Spindel 26
	28	= Gleit-, Führungsbuchse des Spindelbocks 25
	29	= Zylindermutter auf Spindel 26
	30	= Lochlasche an der Zylindermutter 29
	31	= Verbindungsbolzen zwischen Lasche 23 und Lasche 30

- 32 = Vierkant-Vertikalführungsleiste auf dem Querverbinder 10 an der Anodenzarge
- 33 = Anodenbalken
- 34 = Anodenzarge
- 35 = Rahmenwand
- 36 = Konsole für Anodenbalken
- 37 = Knotenblech zur Versteifung
- 38 = Aluminiumoxidkasten
- 39 = Einfüllstutzen für Aluminiumoxid
- 40 = Aluminiumoxid
- 41 = Austragklappe für Al_2O_3
- 42 = Kippwelle für Aluminiumoxidklappe
- 43 = Brechstößel
- 44 = Pneumatischer Zylinder
- 45 = Seiten-Einhängetore
- 46 = Verfahrbare Horizontaltore über dem Anodenraum
- 47 = Einhängetafeln an den Stirnseiten der Elektrolysezelle
- 48 = Abdeckblech über den Stirnenden
- 49 = Gasabsaugkanal (Anschluß)
- 50 = Wand der Stahlwanne
- 51 = Bord- bzw. Randplatte
- 52 = Randkruste
- 53 = Mittiger Sockel unter dem Kathodenblock
- 54 = Seitensockel unter dem Kathodenblock
- 55 = Bodeneckkruste vor dem Seitensockel 54
- 56 = Kohlenstoffhaltige Masse in der Fuge zwischen Kathodenblock und Randplatte
- 60 = Rechteckige Vertikalnut in den Anodenblöcken an den Stirnenden

Patentansprüche

- 1. Elektrolysezelle zur schmelzflußelektrolytischen Gewinnung von Aluminium mit einem kontinuierlichen Anodensystem unter Einsatz von vorgebrannten Anodenblöcken (1, 2), dadurch gekennzeichnet, daß an den Längsseiten der Anodenblöcke (1, 2) Packungen (13) eines zusammengepreßten Granulates aus kohlenstoffhaltigem Material angeordnet sind, wobei diese Packungen (13) zur Befestigung und Stromzuführung dienen.
- 2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Granulatpackungen (13) beidseitig über die gesamte Länge der einzelnen Anodenblöcke (1, 2) erstrecken.
- 3. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Granulat ein grobkörniges, bindemittelfreies Material bestehend aus Grafit, Elektrografit, Koks, Petrolkoks, Pechkoks, Anodenblockresten oder Mischungen dieser Stoffe verwendet wird.

- 4. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der zwischen je zwei benachbarten Anodenblockpaketen liegenden Gasse (4) je ein Querverbinder (10) mit einem Fußsteg (11) angeordnet ist, wobei die Spalten zwischen Querverbinder (10) und den Anodenblocklängsseiten mit dem Granulat gefüllt sind und das Granulat durch den Preßriegel (12) zusammengedrückt wird.
- 5. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische Preßdruck auf das Granulat 150 bis 300 N/cm² beträgt.
- 6. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Querschnitt des Querverbinders (10) zum Fußsteg (11) hin trapezförmig erweitert.
- 7. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Betätigung des Preßriegels (12) über einen Spindelbock (25) erfolgt, der auf dem Anodenbalken (33) angeordnet ist, wobei jeder Preßriegel (12) einzeln betätigt werden kann.
- 8. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenblöcke (1, 2) an beiden Stirnseiten je eine senkrecht verlaufende, u-förmige Nut (60) aufweisen.
- 9. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Querverbinder (10) mit dem Anodenbalken (33) und einer Anodenzarge (34) zu einem starren Gesamtanodenrahmen verbunden sind.
- 10. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die von den Anoden überdeckte Badfläche der Elektrolysezelle durch den Gesamtanodenrahmen nach oben hin weitgehend gasdicht abgeschirmt ist.
- 11. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle vollständig durch Blechtore eingekapselt ist, wobei die Längs- und Stirnseiten durch einhängbare Tore (45, 47) abgeschirmt werden und der gesamte Anodenraum oben durch Horizontaltore (46) abgedeckt ist.
- 12. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß an den Stirnseiten der Zelle Kanäle (49) zur Absaugung der Abgase angeordnet sind.

13. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß an den Längsseiten der Zelle (bzw. Stirnseiten der Anoden) innerhalb der Ofenkapselung automatische Chargiervorrichtungen für Aluminiumoxid stationär oder mobil angeordnet sind. 5
14. Elektrolysezelle zur schmelzflußelektrolytischen Gewinnung von Aluminium, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die kathodische Stromzuführung über Kathodenblöcke (14, 18) erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenblöcke (14, 18) einzeln im Abstand voneinander und im Abstand von der Zustellung des Zellenbodens angeordnet sind, wobei unterhalb der Kathodenblöcke (14, 18) ein Sammelbecken für das abgeschiedene Aluminium (7) gebildet wird. 10 15
15. Elektrolysezelle nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenblöcke dach- oder halbtonnenförmig ausgebildet sind und deren Unterseiten in einer Ebene oberhalb der Zellenbodenzustellung angeordnet sind, wobei zwischen den nebeneinanderliegenden Kathodenblöcken Spalte verbleiben, durch die das abgeschiedene Aluminium (7) in den Sammelraum unterhalb der Kathodenblöcke abfließen kann. 20 25
16. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenblöcke (14, 18) einen annähernd dreieckigen Querschnitt aufweisen. 30
17. Elektrolysezelle nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Böschungswinkel der Kathodenblöcke mindestens 45° beträgt. 35
18. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß im oberen Teil des Kathodenblocks eine Längsnut (16) angeordnet ist, in die ein Kathodeneisen (15) eingebettet ist. 40
19. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenblöcke (14 bzw. 18) auf Sockeln (53, 54) abgestützt sind. 45
20. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterseite der Anoden entsprechend der Form der gegenüberstehenden Kathodenblöcke ausgebildet ist. 50 55
21. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Boden-Wäremisolierung (9) der Zelle eine kryolith- und aluminiumresistente Schicht (8) angeordnet ist, die aus Composites aus Kohlenstoff, Oxiden und/oder Carbiden, wie z. B. carbokeramischen Steinen besteht.
22. Verfahren zur Gewinnung von Aluminium unter Verwendung einer Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zum Verkleben der nachgesetzten Anodenblöcke mit den in der Elektrolysezelle befindlichen Anodenblöcken eine Kittmasse in körniger Form auf die warmen Oberseiten der in der Elektrolysezelle befindlichen Anodenblöcke aufgetragen wird und anschließend die neuen Anodenblöcke aufgesetzt werden.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Kittschicht zwischen 1 und 2 cm beträgt.

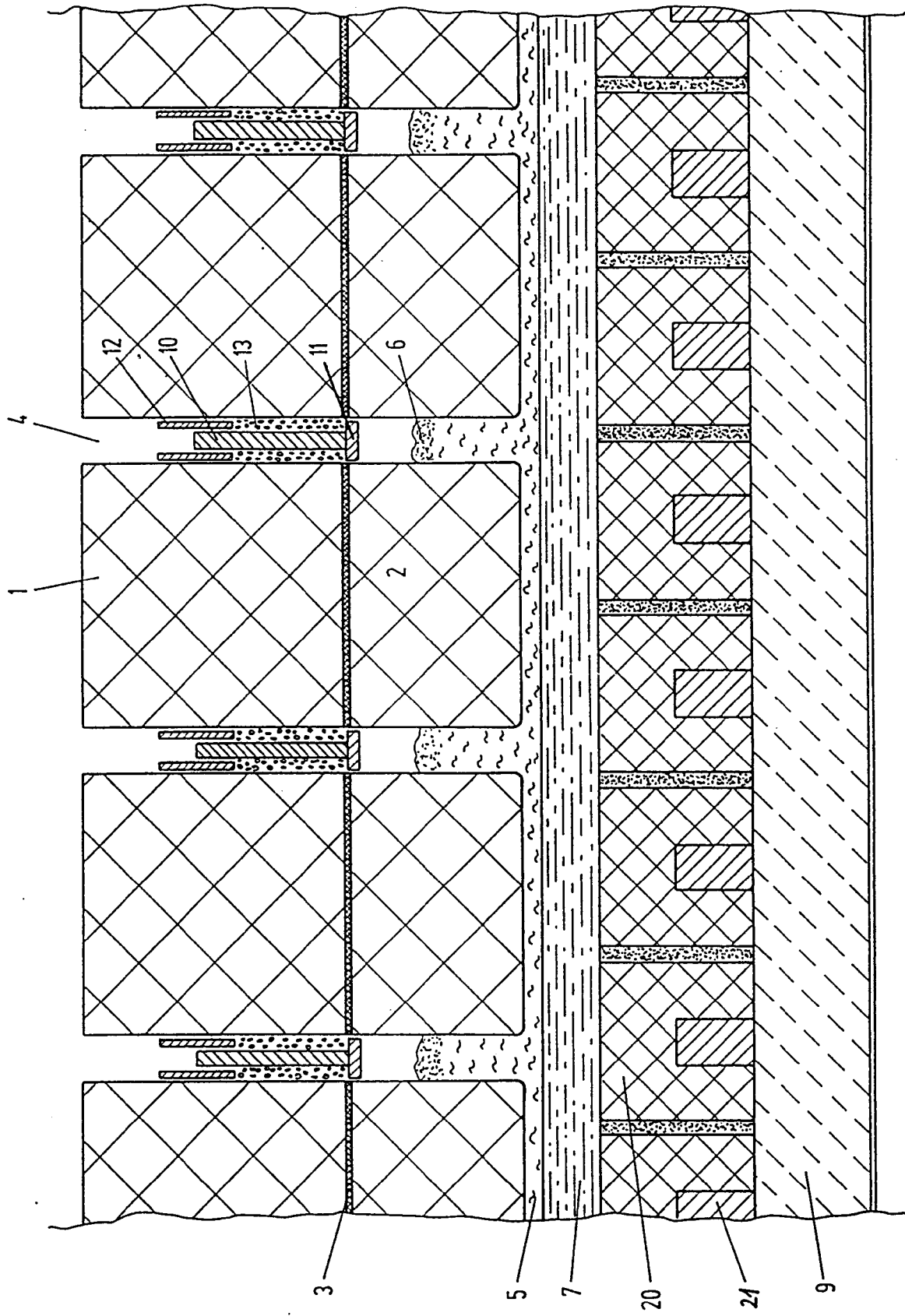


Fig.1

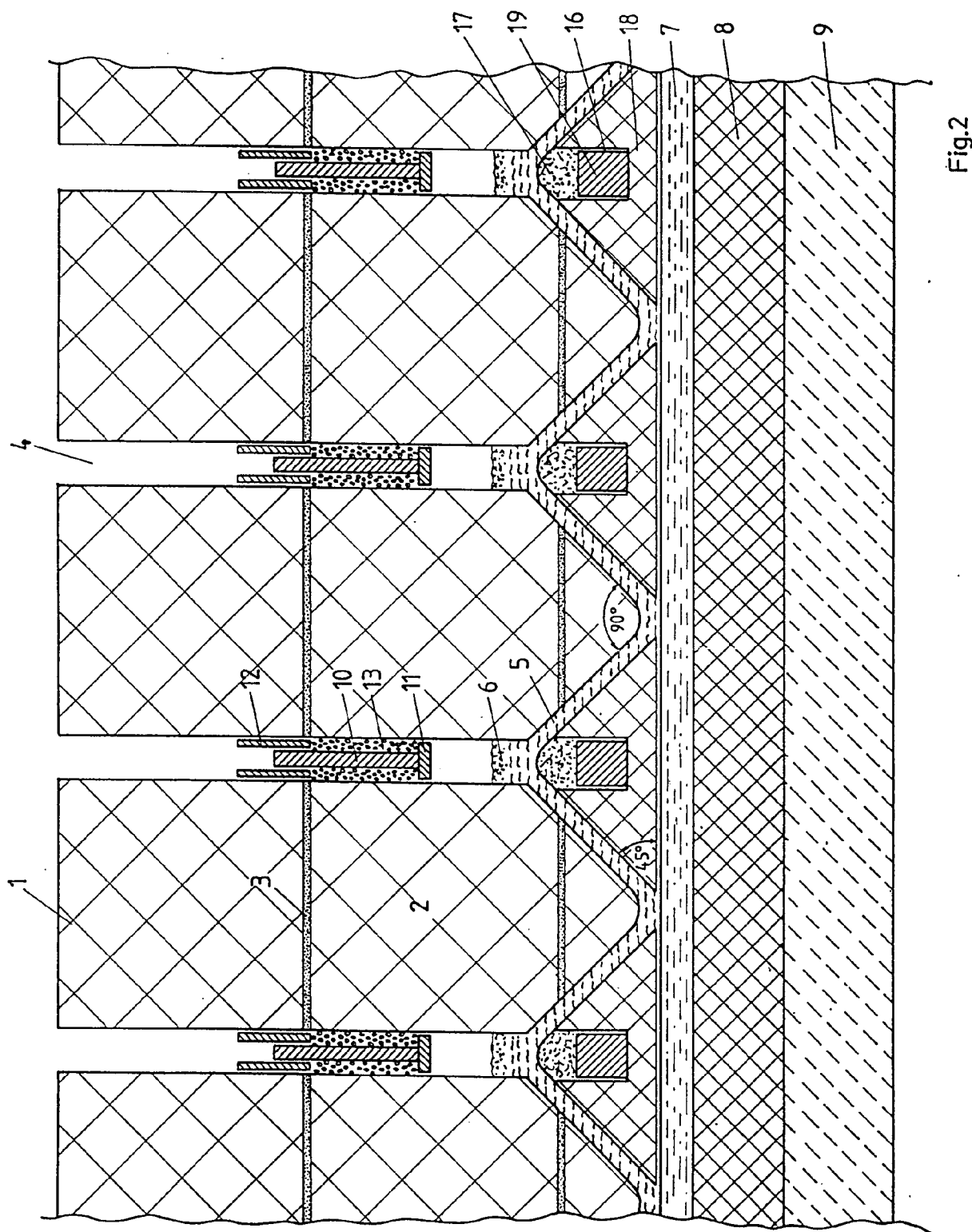
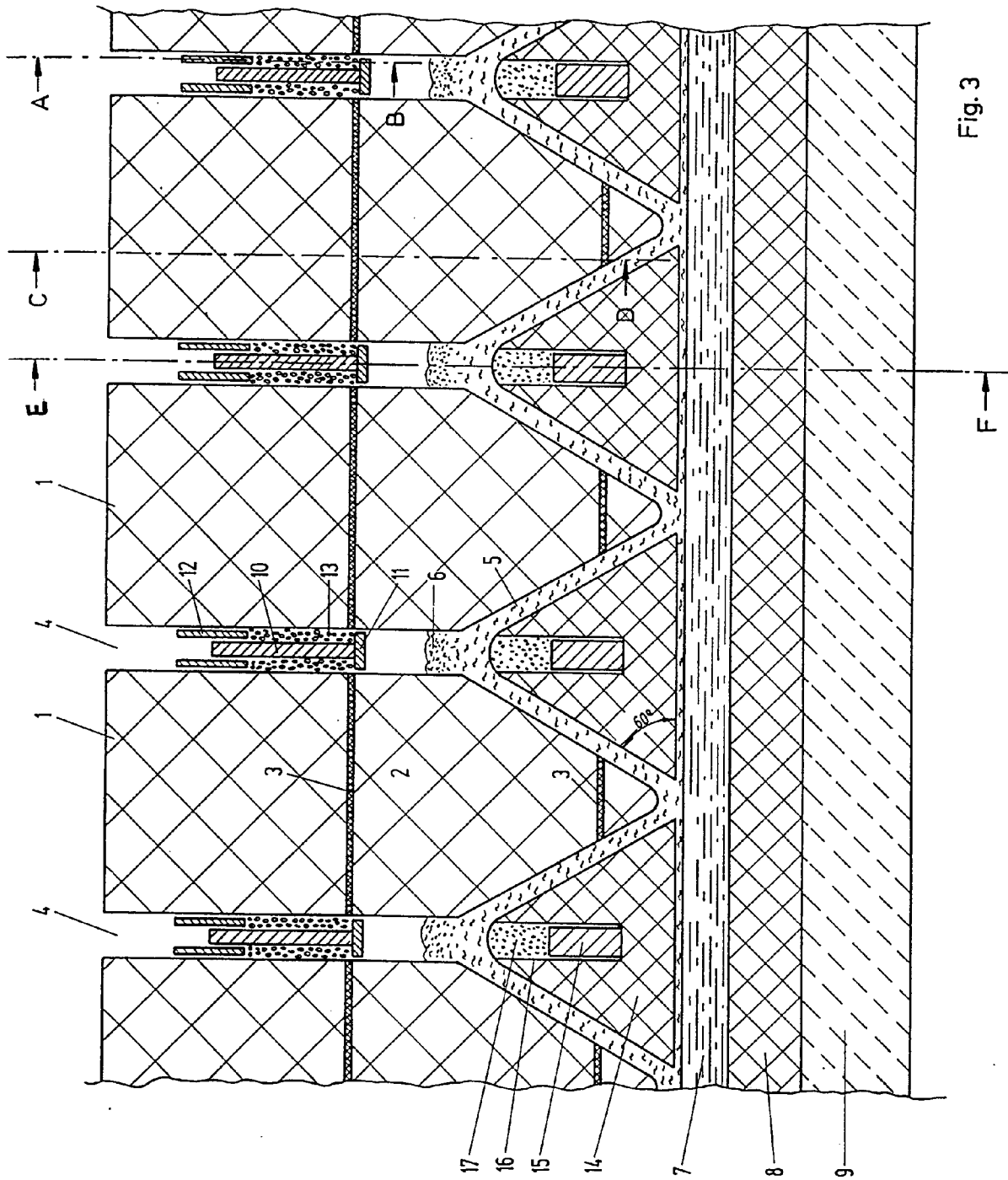


Fig.2



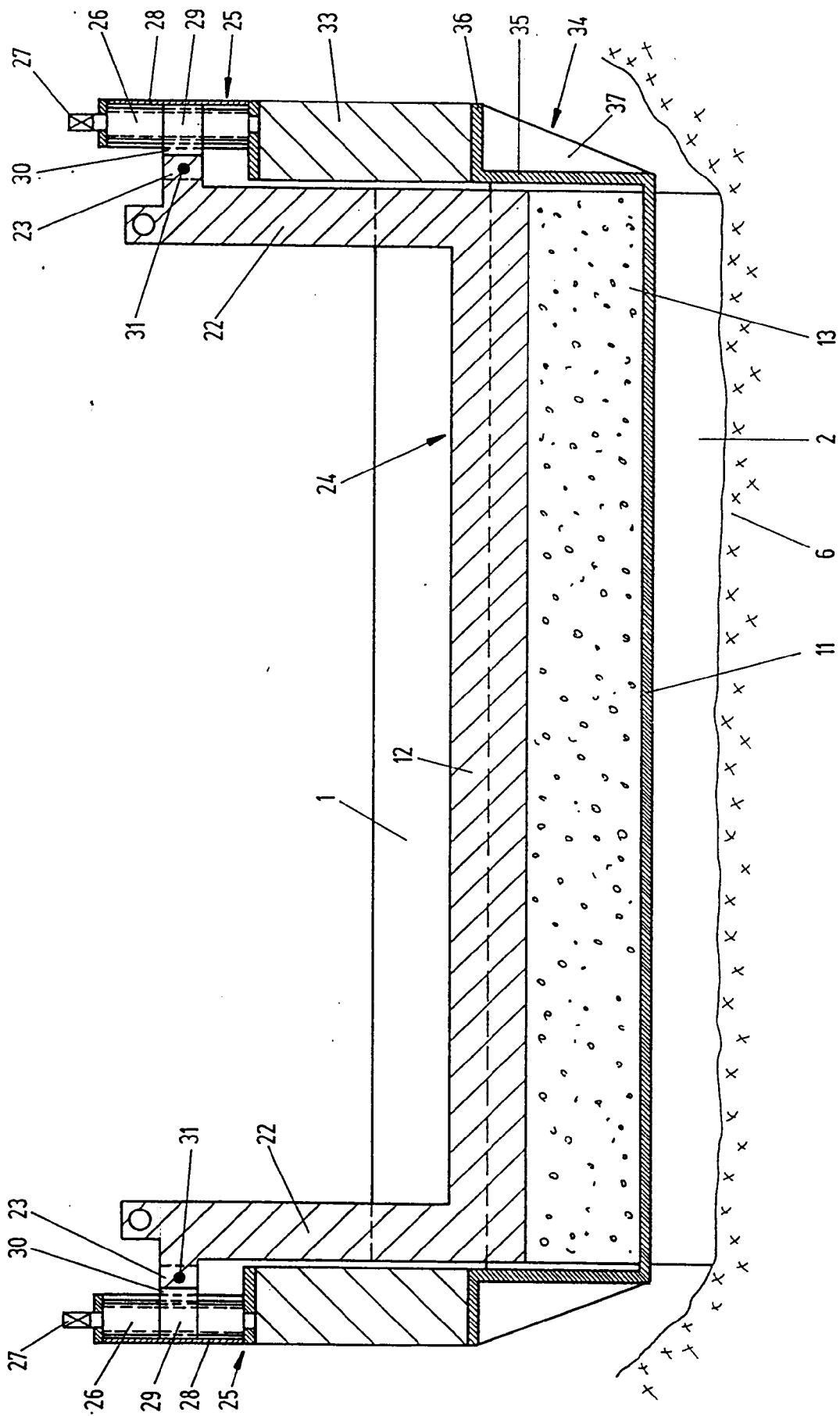


Fig. 4

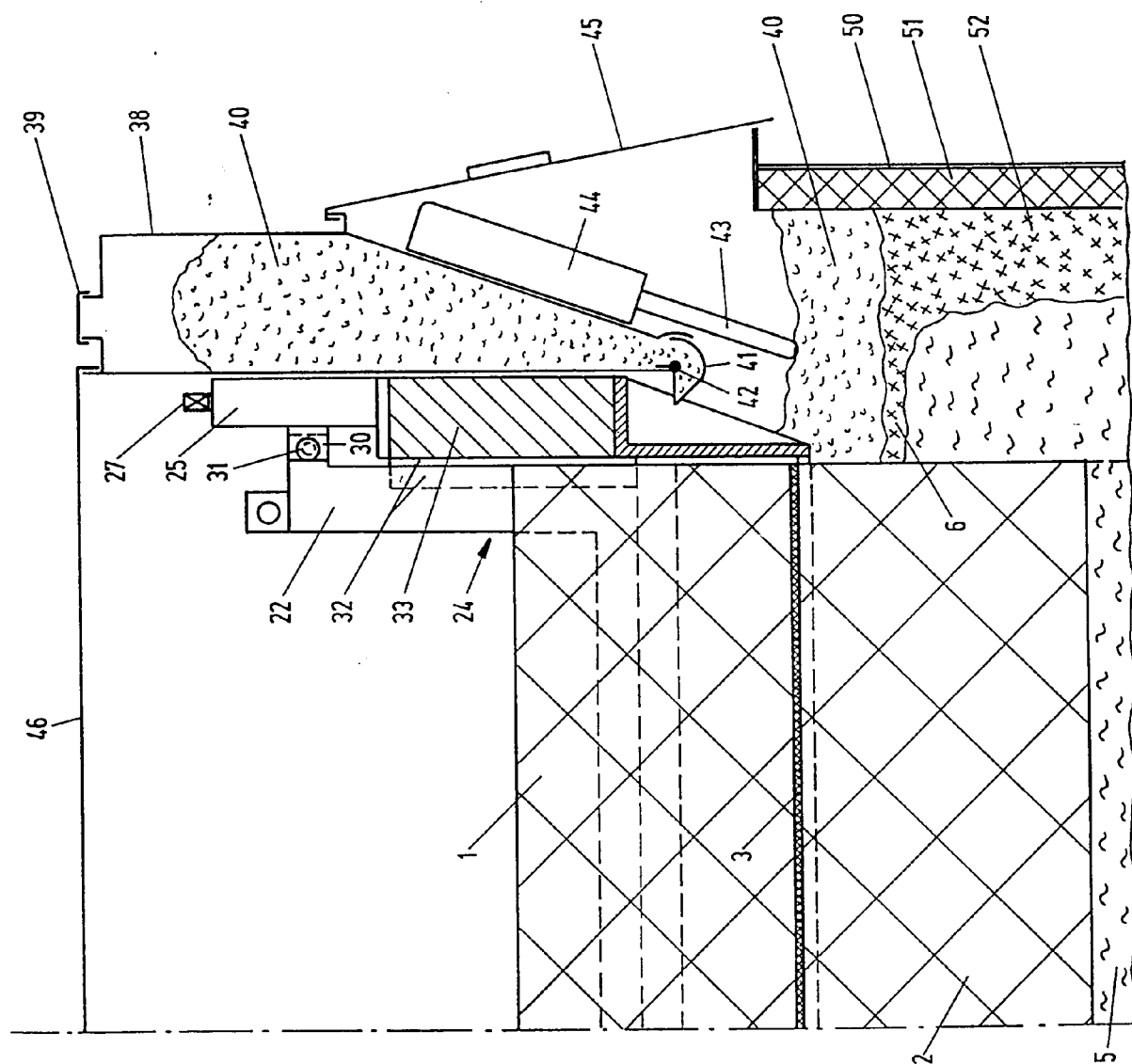


Fig.5

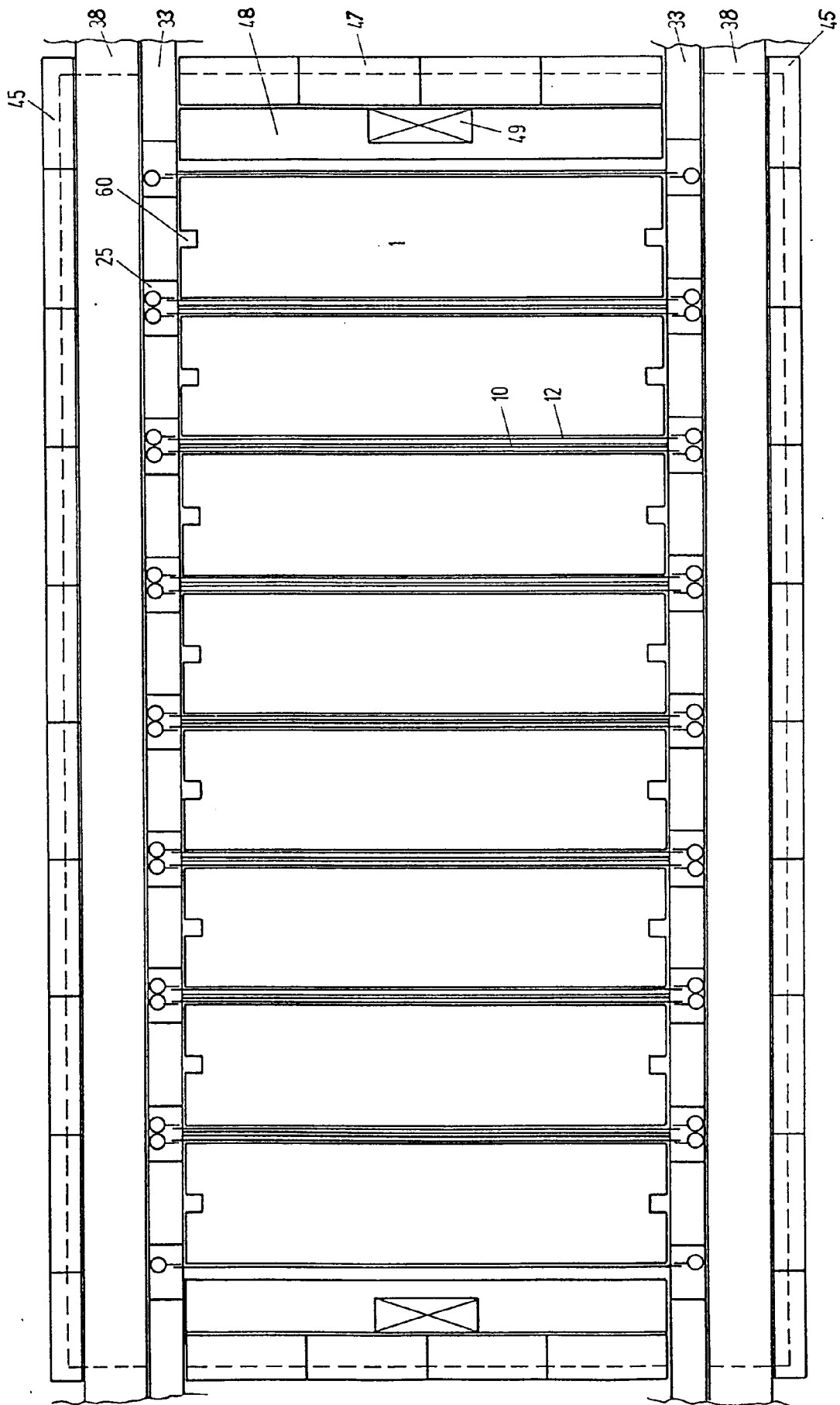


Fig. 6

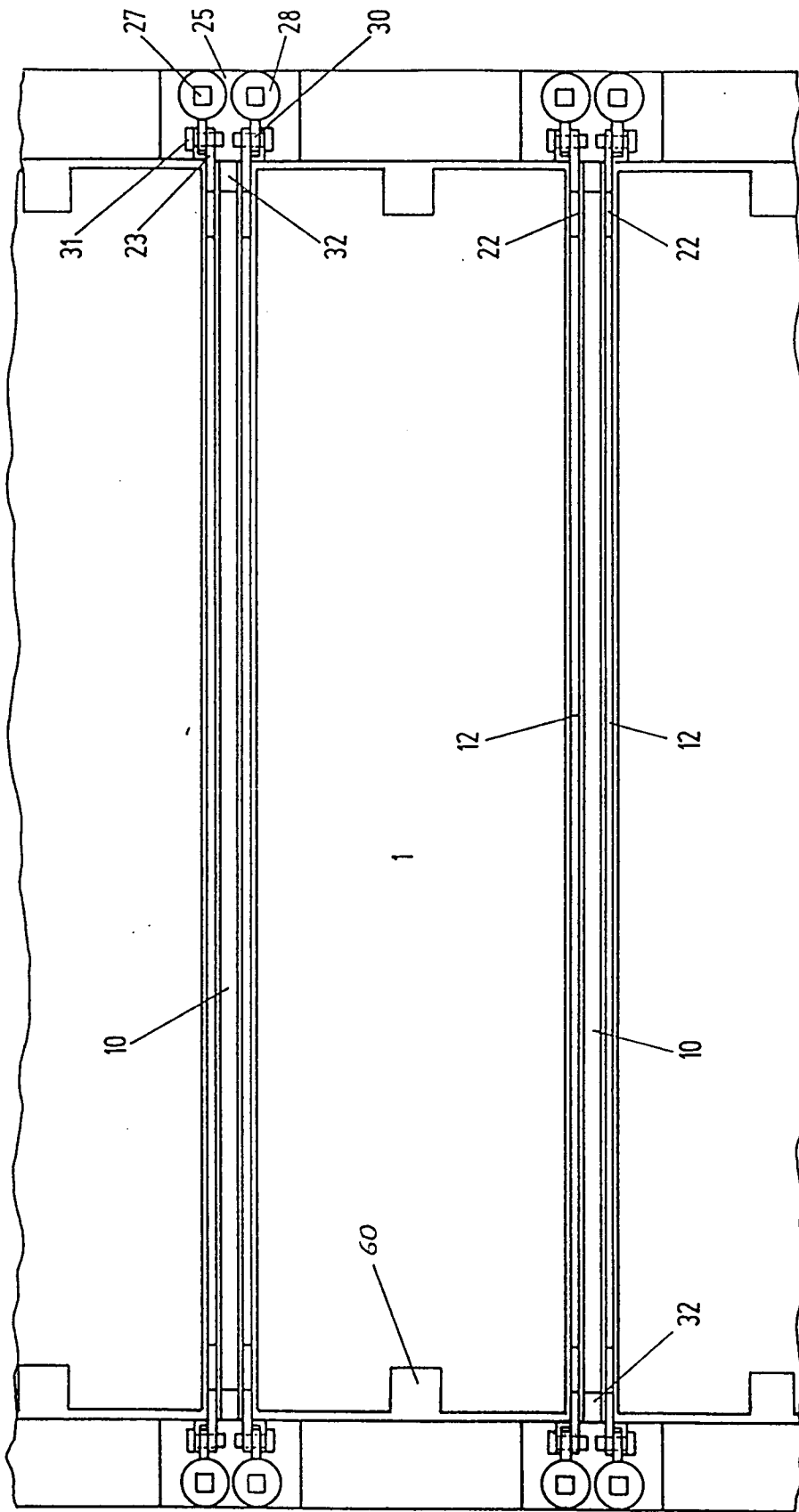


Fig.7

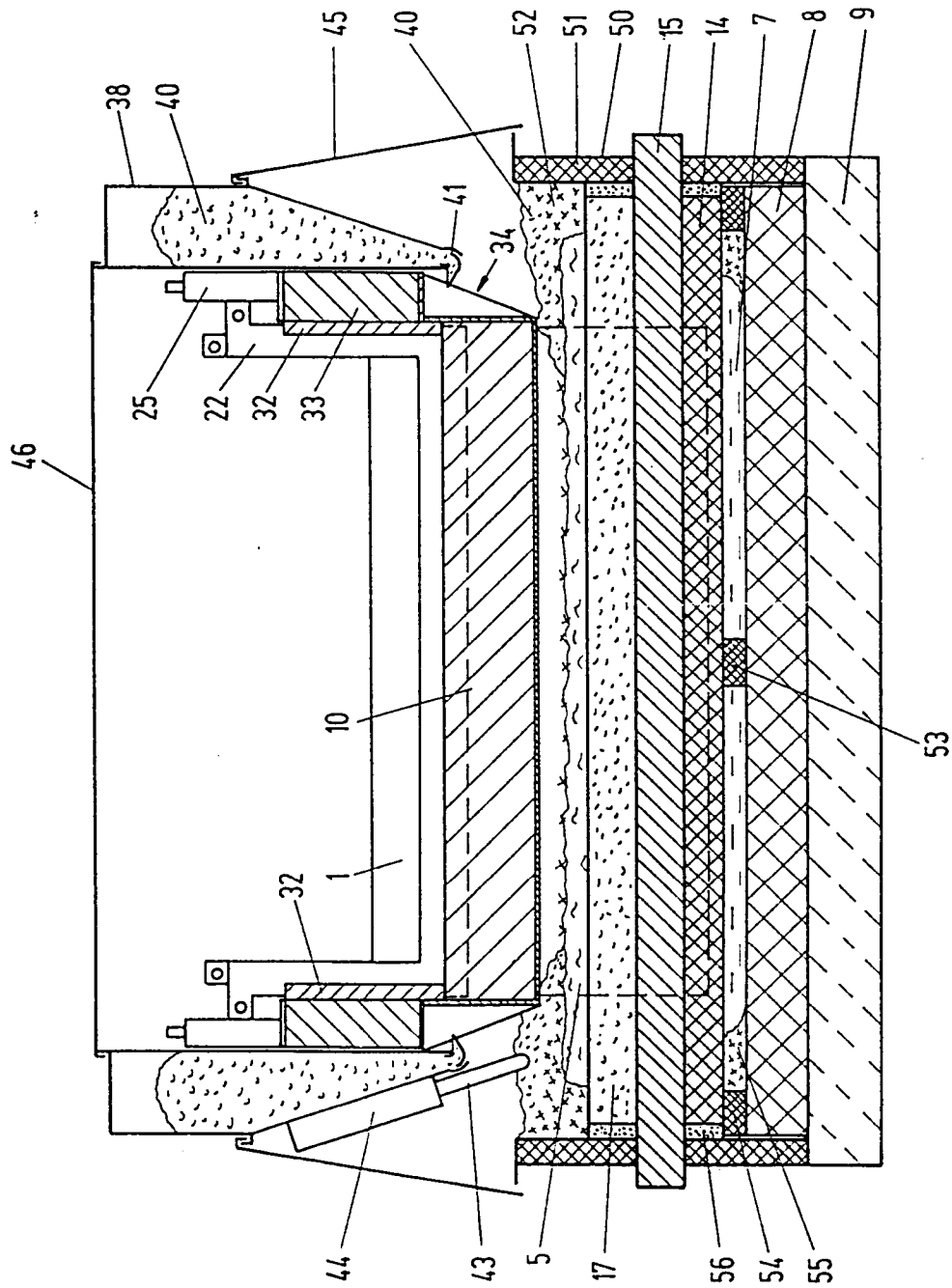


Fig.8